



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 42 06 268 C 2

⑤1 Int. Cl. 7:  
**C 03 C 3/083**  
C 03 C 21/00  
G 04 B 39/00  
G 11 B 7/24

②1 Aktenzeichen: P 42 06 268.3-45  
②2 Anmeldetag: 28. 2. 1992  
④3 Offenlegungstag: 26. 11. 1992  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 5. 2001

DE 42 06 268 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität:  
3-114606 20. 05. 1991 JP  
3-284706 30. 10. 1991 JP

⑦3 Patentinhaber:  
HOYA Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

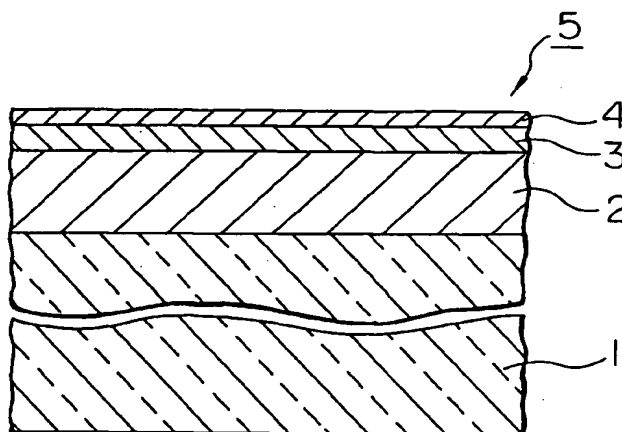
⑦2 Erfinder:  
Sagara, Hiroji, Akigawa, Tokio/Tokyo, JP;  
Tachiwana, Kazuo, Tokio/Tokyo, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

US 41 56 755  
JP 62-1 87 140 A

⑤4 Chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung und deren Verwendungen

⑤7 Glaszusammensetzung, die dazu befähigt ist, chemisch  
vertärkt zu werden, welche 62 bis 75 Gew.%  $\text{SiO}_2$ , 5 bis  
15 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 bis 10 Gew.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4 bis 12 Gew.%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  und 5,5 bis 15 Gew.%  $\text{ZrO}_2$  enthält und ein  
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2,0 und ein  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,4 bis 2,5 aufweist.



DE 42 06 268 C 2

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Glaszusammensetzung, die dazu befähigt ist, chemisch verstärkt zu werden, ferner betrifft sie chemisch verstärktes Glas, erhältlich aus der genannten Zusammensetzung, sowie das genannte Glas zur Verwendung als Abdeckung für eine Uhr oder als ein Substrat für die Informationsaufzeichnung.

Als eine herkömmliche Glaszusammensetzung, die dazu befähigt ist, chemisch verstärkt zu werden (nachfolgend bezeichnet als "chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung"), offenbart JP-A-62-187140 eine Glaszusammensetzung, enthaltend 64 bis 70 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 14 bis 20 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 bis 6 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 7 bis 10 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0 bis 4 Gew.-%  $\text{MgO}$  und 0 bis 1,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ .

Es ist auch eine im Handel erhältliche Glaszusammensetzung bekannt, enthaltend, gemäß der analysierten Werte (Gew.-%), 61,4%  $\text{SiO}_2$ , 16,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12,7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3,6%  $\text{K}_2\text{O}$ , 3,7%  $\text{MgO}$ , 0,2%  $\text{CaO}$  und 0,8%  $\text{TiO}_2$ .

Ferner offenbart US 4.156755 eine Glaszusammensetzung, enthaltend 59 bis 63 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 10 bis 13 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,4 bis 5,5 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 15 bis 23 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 2 bis 5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , mit einem  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 2,2 bis 5,5.

Wenn die obigen chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen einer Ionenaustauschbehandlung unterzogen werden, vollzieht sich ein Ionenaustausch zwischen einem Alkalimetallion (z. B. einem Li-Ion) in den Glaszusammensetzungen und einem Alkalimetallion mit einem größeren Ionenradius (z. B. einem Na-Ion und K-Ion) in einem Ionenaustauschbad, wodurch chemisch verstärktes Glas erhältlich ist.

Das so erhältliche chemisch verstärkte Glas wird z. B. als eine Abdeckung für Uhren verwendet. In letzter Zeit werden des weiteren Versuche unternommen, ein solches, chemisch verstärktes Glas auf Substrate für die Informationsaufzeichnung wie ein magnetisches Disk-, optisches Disk- und ein magneto-optisches Disksubstrat anzuwenden.

Werden die obigen herkömmlichen chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen einem Ionenaustausch unterzogen, ist die Ionenaustauschgeschwindigkeit niedrig, und es ist schwierig, eine Ionen-ausgetauschte Schicht (auch als Kompressionsschicht bezeichnet) mit einer hinreichenden Tiefe zu erhalten, und das sich ergebende chemisch verstärkte Glas weist eine unterlegene Biegefestigkeit auf. Da ausserdem nur mit einer niedrigen Knoop-Härte ausgestattet, kann von einer solchen Glaszusammensetzung nicht behauptet werden, daß sie eine hinreichend hohe Festigkeit gegen Zerstörung besitzt.

Wird dieses chemisch verstärkte Glas als ein Substrat für die Informationsaufzeichnung wie ein Magnetdisksubstrat angewandt, treten mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit insbesondere Verkratzungen auf, die vom Hersteller nicht verhindert werden können, und zwar bei den Stufen des Polierens und der Verarbeitung des chemisch verstärkbaren Glases zu Disks. Wird solch ein chemisch verstärkbares Glas mit Verkratzungen einer Ionenaustauschbehandlung unterzogen, fällt die durch Ionenaustausch auf der Glasoberfläche gebildete Kompressionsschicht seicht oder dünn aus. Im Ergebnis weist das so erhaltene chemisch verstärkte Glas nur eine niedrige Biegefestigkeit auf und wird durch Stoßeinwirkung zerstört. Um ein Substrat zur Informationsaufzeichnung zu erhalten, das einer solchen Zerstörungsanfälligkeit nicht unterliegt, sollte die auf der Glasoberfläche durch Ionenaustausch gebildete Kompressionsschicht tiefer ausgebildet sein, um dem sich ergebenden chemisch verstärkten Glas eine verbesserte Biegefestigkeit zu verleihen. Chemisch verstärkte Glasprodukte aus den obigen herkömmlichen chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen sind jedoch unbefriedigend im Hinblick auf die Verwendung als Substrat für eine Informationsaufzeichnung, da diese nur eine seichte Kompressionsschicht und niedrige Biegefestigkeit aufweisen.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Ionenaustauschbarkeit aufweist und chemisch verstärktes Glas mit einer tiefen Kompressionsschicht, einer auf der tiefen Kompressionsschicht begründeten hohen Biegefestigkeit und einer hohen Knoop-Härte zu ergeben vermag, wenn es einem Ionenaustausch unterzogen wird und deren Verwendung.

Diese Aufgabe wird gemäß der Patentansprüche 1-9 gelöst.

Die beanspruchte chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung kann als chemisch verstärktes Glas verwendet werden.

Das chemisch verstärkte Glas kann zur Bereitstellung einer Abdeckung für eine Uhr verwendet werden.

Ein Substrat für die Informationsaufzeichnung wird außerdem bereitgestellt, wobei das chemisch verstärkte Glas verwendet wird.

Ein Informationsaufzeichnungsmedium wird zur Verfügung gestellt wobei das Substrat zur Informationsaufzeichnung verwendet wird.

Die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist ihr kennzeichnendes Merkmal darin auf, daß sie 62 bis 75 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 5 bis 15 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 bis 10 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4 bis 12 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 5,5 bis 15 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$  enthält und ein  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2,0 und ein  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,4 bis 2,5 aufweist.

Das chemisch verstärkte Glas der vorliegenden Zusammensetzung weist sein kennzeichnendes Merkmal darin auf, daß die obige chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung chemisch verstärkt wird, indem sie einer Ionenaustauschbehandlung in einem Behandlungsbad, enthaltend Na- und/oder K-Ionen, unterzogen wird.

Ferner weist das Uhrglas der vorliegenden Erfindung sein kennzeichnendes Merkmal darin auf, daß es aus dem obigen chemisch verstärkten Glas gebildet ist.

Des weiteren weist das durch die vorliegende Erfindung zur Verfügung gestellte Substrat zur Informationsaufzeichnung sein kennzeichnendes Merkmal darin auf, daß es aus dem obigen chemisch verstärkten Glas gebildet ist.

Ausserdem weist das Informationsaufzeichnungsmedium der vorliegenden Erfindung sein kennzeichnendes Merkmal darin auf, daß das obige Informationsaufzeichnungssubstrat verwendet wird.

Fig. 1 stellt eine teilweise vergrößerte schematische Ansicht eines im Beispiel 9 erhaltenen magnetischen Aufzeichnungsmediums dar.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im einzelnen erläutert.

Die Gründe für die Begrenzungen der Komponentengehalte der chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzung der

vorliegenden Erfindung sind wie folgt.

$\text{SiO}_2$  stellt eine Hauptkomponente dar, die das Rückgrat oder Skelett des Glases bildet. Wird sein Mengenanteil geringer als 62 Gew. % ("%" steht nachfolgend für "Gewichtsprozent"), verschlechtert sich die chemische Haltbarkeit. Übersteigt es 75%, ist die Schmelztemperatur zu hoch. Der Mengenanteil an  $\text{SiO}_2$  ist deshalb auf 62 bis 75% begrenzt, insbesondere beträgt er vorzugsweise 63 bis 71%. 5

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wird einverleibt, um die Ionenaustauschbarkeit an der Glasoberfläche zu verbessern. Wird dessen Mengenanteil geringer als 5%, erniedrigt sich nicht nur der Verbesserungseffekt der Ionenaustauschbarkeit, sondern es verschlechtert sich auch die chemische Haltbarkeit. Übersteigt er 15%, verschlechtert sich die Entglasungsbeständigkeit. Der Mengenanteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist deshalb auf 5 bis 15% begrenzt, insbesondere beträgt er vorzugsweise 7 bis 14%. 10

$\text{Li}_2\text{O}$  stellt einen wesentlichen Bestandteil für die chemische Verstärkung des Glases dar, und zwar durch Ionenaustausch eines Li-Ions in der Glasoberflächenschicht mit einem Na-Ion in einem Ionenaustauschbehandlungsbad. Wenn dessen Anteil geringer als 4% ist, fällt seine Ionenaustauschbarkeit ab. Wenn er 10% übersteigt, verschlechtern sich sowohl die Entglasungsbeständigkeit als auch die chemische Haltbarkeit. Der Mengenanteil an  $\text{Li}_2\text{O}$  ist deshalb auf 4 bis 10% begrenzt, insbesondere beträgt er vorzugsweise 4 bis 7%. 15

$\text{Na}_2\text{O}$  stellt eine wesentliche Komponente für die chemische Verstärkung des Glases dar, und zwar durch Ionenaustausch eines Na-Ions in der Glasoberflächenschicht mit einem K-Ion in einem Ionenaustauschbehandlungsbad. Beträgt dessen Mengenanteil weniger als 4 Gew.%, verschlechtert sich die Entglasungsbeständigkeit. Übersteigt der Mengenanteil 12%, verschlechtert sich nicht nur die chemische Haltbarkeit, sondern es fällt auch die Knoop-Härte ab. Der Mengenanteil an  $\text{Na}_2\text{O}$  ist deshalb auf 4 bis 12% eingegrenzt, insbesondere beträgt er vorzugsweise 6 bis 11%. 20

$\text{ZrO}_2$  wirkt sich bezüglich der Verbesserung der Knoop-Härte und der chemischen Haltbarkeit aus. Für diesen Zweck ist es erforderlich, daß es in einer Menge von mindestens 5,5% eingelagert ist. Übersteigt jedoch dessen Mengenanteil 15%, tendiert es in hohem Maße dazu, am Boden eines Schmelzofens als ungeschmolzenes Produkt abgeschieden zu werden. Der Mengenanteil an  $\text{ZrO}_2$  ist deshalb auf 5,5 bis 15% eingegrenzt, insbesondere beträgt er vorzugsweise 6 bis 12%. Ist der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt hoch, fällt im allgemeinen die Entglasungsbeständigkeit des Glases ab. Seine Zugabe stellt deshalb insofern etwas besonderes dar, als, obwohl der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in der vorliegenden Erfindung relativ hoch ist, d. h. 5,5 bis 15%, das Glas der vorliegenden Erfindung sich bezüglich seiner Entglasungsbeständigkeit auszeichnet. 25

In der chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung werden das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis und das  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis auf die oben genannten Bereiche eingegrenzt. D. h., das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis soll auf nicht mehr als 2,0 begrenzt sein, um die Knoop-Härte zu steigern und eine ausgezeichnete Festigkeit zu erhalten. Ist es geringer als 0,5, verschlechtert sich die Entglasungsbeständigkeit. Das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis ist deshalb auf 0,5 bis 2,0 eingegrenzt, insbesondere beträgt es vorzugsweise 0,7 bis 1,8. 30

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis ist auf 0,4 bis 2,5 eingegrenzt, um eine ausgezeichnete Entglasungsbeständigkeit und Ionenaustauschbarkeit zu bewahren und ein stabiles hoch verstärktes Glas zu erhalten. Insbesondere beträgt das  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis vorzugsweise 0,6 bis 2,0. Ist es geringer als 0,4, wird das entstehende Glas instabil. Übersteigt es 2,5 ist die sich ergebende Kompressionsschicht dünn, so daß nicht nur die Biegefestigkeit, sondern auch die Knoop-Härte abfallen. 35

Zusätzlich zu den obigen Bestandteilen kann die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung die folgenden Bestandteile in solchen Mengen enthalten, daß sie die charakteristischen Eigenschaften des Glases der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigen. Diese Bestandteile schließen  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  wie auch herkömmliche Klärungsmittel wie  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , F und Cl ein. 40

Die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann erhalten werden, indem man die Rohmaterialien, deren Zusammensetzung hergestellt worden ist, um die oben spezifizierten Bereiche zu erfüllen, unter Hitzeeinwirkung bei 1500 bis 1600°C 5 bis 8 h lang schmilzt, das geschmolzene Glas in eine Form gießt, um es zu formen, und das geformte Glas allmählich abkühlt. 45

Die sich ergebende chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist eine ausgezeichnete Ionenaustauschbarkeit auf und ergibt ein chemisch verstärktes Glas mit einer tiefen Kompressionsschicht, hohen Biegefestigkeit auf der Grundlage der tiefen Kompressionsschicht und einer hohen Knoop-Härte, und zwar wenn die Glaszusammensetzung einem Ionenaustauschverfahren unterzogen wird. 50

Das chemisch verstärkte Glas der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend beschrieben. Das chemisch verstärkte Glas wird erhalten, indem man die obige chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung unter einer Ionenaustauschbehandlung chemisch verstärkt, wobei man ein Behandlungsbad einsetzt, das Na- und/oder K-Ionen enthält. Als Behandlungsbad, enthaltend Na- und/oder K-Ionen, ist es bevorzugt, ein Behandlungsbad zu verwenden, das Natrium- und/oder Kaliumnitrat enthält. Das Salz im Behandlungsbad soll nicht auf Nitrate beschränkt sein, und es kann ebenfalls aus Sulfaten, Bisulfaten, Carbonaten, Bicarbonaten und Halogeniden ausgewählt sein. Enthält das Behandlungsbad Na-Ionen, ersetzt das Na-Ion ein Li-Ion in der Glaszusammensetzung durch Ionenaustausch, und enthält das Behandlungsbad K-Ionen, ersetzt das K-Ion ein Na-Ion in der Glaszusammensetzung durch Ionenaustausch. Wenn ferner das Behandlungsbad Na-Ionen und K-Ionen enthält, ersetzen das Na-Ion bzw. K-Ion ein Li-Ion bzw. Na-Ion in der Glaszusammensetzung durch Ionenaustausch. Aufgrund dieses Ionenaustausches werden Alkalimetallionen in der Oberflächenschicht der Glaszusammensetzung durch Alkalimetallionen mit einem größeren Ionenradius ersetzt, um eine Kompressionsschicht als die Glasoberflächenschicht zu bilden, wodurch die Glaszusammensetzung chemisch verstärkt wird. Wie oben bereits dargelegt, weist die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Fähigkeit zum Ionenaustausch auf. Als Ergebnis erlangt die durch Ionenaustausch gebildete Kompressionsschicht eine Tiefe, die hinreicht, um dem entstandenen chemisch verstärkten Glas eine hohe Biegefestigkeit zu verleihen. Daher besitzt das chemisch verstärkte Glas der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Widerstandskraft gegen Zerstörung. 55

Die Uhrabdeckung der vorliegenden Erfindung wird aus dem chemisch verstärkten Glas gebildet, welche erhältlich ist, indem man die obige chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung in die Form einer Abdeckung für eine Uhr verarbeitet und sie chemisch verstärkt. 60

Das Substrat für die Informationsaufzeichnung, das durch die vorliegende Erfindung zur Verfügung gestellt wird, läßt

sich ebenfalls aus dem erfindungsgemäßen chemisch verstärkten Glas bilden, wobei das Substrat erhältlich ist, indem man die obige chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung in die Form eines Substrats für eine Informationsaufzeichnung wie eine Disk-Form verarbeitet und sie chemisch verstärkt. Das Substrat zur Informationsaufzeichnung schließt ein magnetisches Disk-Substrat, ein optisches Disk-Substrat und ein magneto-optisches Disk-Substrat ein.

5 Die folgende Erfindung wird nun im einzelnen durch die nicht-einschränkenden Beispiele beschrieben.

#### Beispiele 1 bis 6

10 Diese Beispiele betreffen die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung und das chemisch verstärkte Glas der vorliegenden Erfindung.

Herkömmliche Oxide, Carbonate, Nitrate, Hydroxide, usw. wurden als Rohmaterialien eingesetzt. In jedem Beispiel wurden die Rohmaterialien ausgewogen, so daß die Rohmaterialien, nachdem sie geschmolzen und allmählich abgekühlt wurden, eine Glaszusammensetzung bildeten, die in Tabelle 1 oder Tabelle 2 angegeben ist. Dann wurden 1,5 kg der Mischung der Rohmaterialien in einen 1 Liter Schmelztigel aus Platin gegeben und auf 1500 bis 1600°C 5 bis 8 h lang erhitzt, um eine Glasschmelze oder geschmolzenes Glas zu bilden. Die Glasschmelze wurde gerührt, um sie entschäumen oder homogenisieren zu lassen, und es wurde ein Stab mit einem Durchmesser von 3 bis 5 mm und einer Länge von 15 60 mm mittels eines Ziehverfahrens gebildet, um eine chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung zu ergeben. Der Stab wurde chemisch verstärkt, d. h. in ein Behandlungsbad eingetaucht, enthaltend eine Salzmischung aus 60% KNO<sub>3</sub> und 40% NaNO<sub>3</sub>, wobei man eine Temperatur zwischen 385 und 405°C 4 h lang einstellte, um Li-Ionen und Na-Ionen in der Oberflächenschicht der Glaszusammensetzung jeweils einen Ionenaustausch mit Na-Ionen und K-Ionen aus obigem 20 Behandlungsbad eingehen zu lassen. Auf diese Weise wurden 6 chemisch verstärkte Glasprodukte in Beispielen 1 bis 6 erhalten. Es wurden die Knoop-Härten der in diesen Beispielen erhaltenen chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen gemessen, ferner wurden die Tiefe der Kompressionsschicht, Biegefestigkeit, Liquidus-Temperatur, Säure- und Wasserbeständigkeit der in diesen Beispielen erhaltenen chemisch verstärkten Glasprodukte gemessen.

25 Die Knoop-Härte wurde gemäß des Japanese Optical Glass Industrial Standard JOGIS-09 gemessen. Da es zudem schwierig ist, wegen des Vorliegens einer Kompressionsschicht die Knoop-Härte eines verstärkten Glases zu messen, und da bei der Knoop-Härte ein Proportionalzusammenhang zwischen einer chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzung und einem daraus erhaltenen verstärkten Glas besteht, wurden die chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen gemessen.

30 Die Kompressionsschichttiefe und Biegefestigkeit wurden gemessen, indem man ein 0,4 mm dickes Stück herausnahm und es unter einem Polarisationsmikroskop betrachtete.

Die Liquidus-Temperatur wurde in einem schrägen Entglasungs-ofen gemessen.

Die Säure- und Wasserbeständigkeit wurde gemäß des Japanese Optical Glass Industrial Standard JOGIS-06 gemessen.

35 In Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse der obigen Messungen zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen das folgende: Die chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen in Beispielen 1 bis 6 besaßen eine hohe Knoop-Härte, in einer Höhe von 640 bis 680, und die daraus in den Beispielen 1 bis 6 durch Ionenaustausch erhaltenen chemisch verstärkten Glasprodukte wiesen eine viel höhere Knoop-Härte auf. An den chemisch verstärkten Glasprodukten der Beispiele 1 bis 6 konnte belegt werden, daß sie eine hinreichend hohe Festigkeit gegen tiefe 40 Verkratzungen aufweisen, da in diesen Produkten ein hoher Grad an Ionenaustausch erreicht wurde, bzw. wiesen sie eine Kompressionsschicht mit einer Tiefe von 200 bis 260 µm und eine Biegefestigkeit von 960 MPa [98 kgf/mm<sup>2</sup>] auf. Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 6 zeigen auch, daß, mit einem Absinken des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Verhältnisses, die Kompressionsschicht eine größere Tiefe aufweist und die Ionenaustauschbarkeit ansteigt. In diesen Beispielen betrug die Liquidus-Temperatur zwischen 900 und 1150°C (in Beispielen 1 und 2 wurde keine Entglasung beobachtet). Deshalb konnte an 45 der chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung belegt werden, daß sie eine Entglasungsbeständigkeit besitzt, die für eine Massenproduktion ausreicht.

Ferner zeigten die chemisch verstärkten Glasprodukte günstige Säure- und Wasserbeständigkeitswerte von 0,02 bis 0,07% und 0,01 bis 0,04%.

#### 50 Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die in Tabelle 2 angegebene Glaszusammensetzung von Vergleichsbeispiel 1 entspricht einer chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzung, die in Beispiel 1 von JP-A-62-187140 beschrieben ist. Die Glaszusammensetzungen in Vergleichsbeispielen 2 und 3 entsprechen im Handel erhältlichen chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen des 55 vorgenannten Standes der Technik. Diese Glaszusammensetzungen wurden in derselben Weise wie in Beispiel 1 bis 6 behandelt, um chemisch verstärkbare Glasprodukte herzustellen, und die Glaszusammensetzungen und die chemisch verstärkten Glasprodukte wurden bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften in derselben Weise wie in Beispielen 1 bis 6 gemessen (mit der Ausnahme, daß die Glaszusammensetzung in Vergleichsbeispiel 3 chemisch verstärkt wurde, indem man sie in ein Behandlungsbad eintauchte, enthaltend 100% KNO<sub>3</sub>, wobei die Temperatur 16 h lang auf 440°C eingestellt wurde, um den Ionenaustausch zwischen Na-Ionen in der Oberflächenschicht der Glaszusammensetzung und K-Ionen in obigem Behandlungsbad hervorzurufen). Tabelle 2 gibt die Ergebnisse an.

60 Die Ergebnisse zeigen das folgende. Die chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 besaßen eine niedrige Festigkeit. Diese Glaszusammensetzungen zeigten Knoop-Härtewerte von 570, 480 und 480, bzw. wiesen sie eine ausserordentlich geringe Knoop-Härte auf, verglichen mit den in Beispielen 1 bis 6 hergestellten Glaszusammensetzungen. Die Kompressionsschichten der chemisch verstärkten Glasprodukte der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 waren so dünn wie 140, 45 und 95 µm. D. h., die chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen waren bezüglich der Ionenaustauschbarkeit unterlegen, und die chemisch verstärkten Glasprodukte wiesen eine niedrige Festigkeit gegen tiefe Verkratzungen auf der Glasoberfläche auf.

Tabelle 1

	Beispiel				
	1	2	3	4	5
Chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung					
SiO <sub>2</sub>	63.5	71.0	63.0	68.0	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	10.0	14.0	13.0	
Li <sub>2</sub> O	6.0	5.0	6.0	8.0	15
Na <sub>2</sub> O	10.4	7.0	10.0	5.0	
ZrO <sub>2</sub>	11.9	7.0	7.0	6.0	20
MgO					
ZnO					25
TiO <sub>2</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					30
K <sub>2</sub> O					
CaO					35
Na <sub>2</sub> O/ZrO <sub>2</sub>	0.87	1.00	1.42	0.83	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.69	1.43	2.00	2.17	40
Ionenaustauschtemperatur (°C)	405	405	385	385	
Ionenaustauschzeit (h)	4	4	4	4	45
Knoop-Härte	650	640	680	660	
Kompressionsschicht (µm)	250	220	200	200	50
Biegefestigkeit (MPa) [kgf/mm <sup>2</sup> ]	800 [82]	850 [87]	960 [98]	850 [87]	
Liquidus-Temperatur (°C)	*	*	900	950	55
Säurebeständigkeit (%)	0.07	0.07	0.02	0.02	
Wasserbeständigkeit (%)	0.03	0.04	0.01	0.01	60
Anmerkung: * nicht beobachtet					65
					50
					55
					60
					65

Tabelle 2

	Beispiel		Vergleichsbeispiel		
	5	6	1	2	3
Chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung					
SiO <sub>2</sub>	70.0	63.5	68.5	61.4	61.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	6.2	15.0	16.8	16.8
Li <sub>2</sub> O	5.0	6.0	5.0		
Na <sub>2</sub> O	7.0	9.4	8.5	12.7	12.7
ZrO <sub>2</sub>	7.0	13.9			
MgO		0.5	3.0	3.7	3.7
ZnO		0.5			
TiO <sub>2</sub>	0.5			0.8	0.8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5				
K <sub>2</sub> O				3.6	3.6
CaO				0.2	0.2
Na <sub>2</sub> O/ZrO <sub>2</sub>	1.00	0.68	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1.43	0.45	—	—	—
Ionenaustauschtemperatur (°C)	405	405	400	440	440
Ionenaustauschzeit (h)	4	4	4	4	16
Knoop-Härte	640	650	570	480	480
Kompressionsschicht (µm)	220	260	140	45	95
Biegefestigkeit (MPa) [kgf/mm <sup>2</sup> ]	830 [85]	820 [84]	880 [90]	950 [97]	940 [96]
Liquidus-Temperatur (°C)	940	1150	905	*	*
Säurebeständigkeit (%)	0.07	0.07	—	—	—
Wasserbeständigkeit (%)	0.04	0.04	—	—	—

Anmerkung: \* nicht beobachtet

## Beispiel 7

Dieselben chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen wie die in Beispielen 1 bis 6 hergestellten wurden geschnitten und poliert, um sie zu gewünschten Formen einer Abdeckung für eine Uhr wie eine Diskform auszubilden, deren beide Hauptoberflächen planar waren. Dann wurden die geformten Glaszusammensetzungen in derselben Weise wie in Beispielen 1 bis 6 chemisch verstärkt, um Uhrgläser aus chemisch verstärktem Glas zu ergeben. Diese Uhrgläser besaßen dieselben physikalischen Eigenschaften und Merkmale wie die der in Beispielen 1 bis 6 erhaltenen, chemisch verstärkten Glasprodukte.

## Beispiel 8

Dieselben chemisch verstärkbaren Glaszusammensetzungen wie die in Beispiel 1 bis 6 hergestellten wurden zu einer Magnetdisk-Substratform geformt (Disk mit einem Aussendurchmesser von 130 mm, einem zentralen Öffnungsdurchmesser von 40 mm und einer Dicke von 1.9 mm). Die geformten Glaszusammensetzungen wurden in derselben Weise wie in Beispielen 1 bis 6 chemisch verstärkt, um Magnetdisksubstrate aus chemisch verstärktem Glas zu ergeben.

Jedes dieser Substrate wurde einzeln auf eine Diskantriebseinheit gegeben und bei 35.000 upm gedreht, um keine Destruktion zu zeigen. Diese Substrate, die jeweils mit einem Film auf der Oberfläche versehen worden waren, wurden bei 35.000 upm gedreht, und auch hier trat keine Destruktion auf.

## Beispiel 9

Magnetaufzeichnungsmedien der vorliegenden Erfindung wurden wie folgt hergestellt.

Es wurden dieselben Magnetdisksubstrate wie die in Beispiel 8 erhaltenen verwendet. Wie in Fig. 1 dargestellt, wurden eine Unterschicht 2 aus Cr (Schichtdicke: 200 nm [2000 Angström]), eine ferromagnetische, dünne Magnetschicht 3 aus einer CoNiCr-Legierung (Schichtdicke: 70 nm [700 Angström]) und eine Schutzschicht 4 aus Kohlenstoff (C) (Schichtdicke: 40 nm [400 Angström]) übereinander angeordnet, und zwar durch ein Magnetron-Spritzverfahren auf die Oberfläche eines jeden Magnetdisksubstrats 1 mit einem Aussendurchmesser von 130 mm, einem Innendurchmesser (Öffnungsdurchmesser) von 40 mm und einer Dicke von 1,9 mm, wodurch mit drei Schichten überzogene Substrate 5 erhalten wurden.

Dann wurde ein Schmiermittel (z. B. AM2001, geliefert von Montedison) auf die Schutzschicht 4 eines jeden mit den drei Schichten überzogenen Substrats 5 getropft, und es wurde eine Schmiermittelschicht durch ein Spin-Überzugsverfahren gebildet, um Magnetaufzeichnungsmedien zu ergeben.

Die vorstehend erhaltenen Magnetaufzeichnungsmedien stellten ein ausgezeichnetes Magnetaufzeichnungsmedium dar. Die Substrate erlitten keine Zerstörung und die Unterschichten aus Chrom spalteten sich nicht ab.

Wie vorstehend im einzelnen ausgeführt, weist die chemisch verstärkbare Glaszusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Ionenaustauschbarkeit auf und ergibt, durch Ionenaustausch, ein chemisch verstärktes Glas, das eine tiefe Kompressionsschicht und auf deren Grundlage eine hohe Biegefestigkeit sowie eine hohe Knoop-Härte aufweist. Deshalb kann nicht nur chemisch verstärktes Glas mit hoher Festigkeit aus obiger chemisch verstärkbarer Glaszusammensetzung erhalten werden, sondern es können auch ein Uhrglas, ein Informationsaufzeichnungsmedium und ein Substrat für die Informationsaufzeichnung, welche hohe Festigkeit besitzen, daraus gewonnen werden.

#### Patentansprüche

1. Glaszusammensetzung, die dazu befähigt ist, chemisch vertärkt zu werden, welche 62 bis 75 Gew.%  $\text{SiO}_2$ , 5 bis 15 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 bis 10 Gew.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4 bis 12 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 5,5 bis 15 Gew.%  $\text{ZrO}_2$  enthält und ein  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2,0 und ein  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,4 bis 2,5 aufweist.
2. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{SiO}_2$  in einem Mengenverhältnis von 63 bis 71 Gew.% enthalten ist.
3. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Mengenverhältnis von 7 bis 14 Gew.% enthalten ist.
4. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{Li}_2\text{O}$  in einem Mengenverhältnis von 4 bis 7 Gew.% enthalten ist.
5. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{Na}_2\text{O}$  in einem Mengenverhältnis von 6 bis 11 Gew.% enthalten ist.
6. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{ZrO}_2$  in einem Mengenverhältnis von 6 bis 12 Gew.% enthalten ist.
7. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis 0,7 bis 1,8 beträgt.
8. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Gewichtsverhältnis 0,6 bis 2,0 beträgt.
9. Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, welche ferner mindestens einen Bestandteil enthält, ausgewählt aus  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , F und Cl.
10. Verwendung der Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1 als chemisch verstärktes Glas, indem man die Glaszusammensetzung einer Ionenaustauschbehandlung mit einem Behandlungsbad enthaltend Na-Ionen und/oder K-Ionen unterzieht.
11. Verwendung gemäß Anspruch 10, wobei das Na-Ionen und/oder K-Ionen enthaltende Behandlungsbad ein Behandlungsbad ist, das Natriumnitrat und/oder Kaliumnitrat enthält.
12. Verwendung des chemisch verstärkten Glases gemäß Anspruch 10 als Uhrglas.
13. Verwendung des chemisch verstärkten Glases gemäß Anspruch 10 als Substrat für die Informationsaufzeichnung.
14. Verwendung des Substrats zur Informationsaufzeichnung gemäß Anspruch 13 als Substrat für ein Informationsaufzeichnungsmedium.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

